PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10538
C01G 45/00, 51/00, 53/00, 49/00, H01M 4/48, C01B 13/36	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. April 1996 (11.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03842

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1995 (28.09.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 35 117.8 30. September 1994 (30.09.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG GEMEINNÜTZIGE STIFTUNG [DE/DE]; Heßbrühlstrasse 21c, D-70565 Stuttgart (DE). VARTA BATTERIE AG [DE/DE]; Am Leineufer 51, D-30405 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HEMMER, Reinhard, P. [DE/DE]; Au, Fleiderweg 2A, D-89257 Illertissen (DE). OESTEN, Rüdiger [DE/DE]; Buchenlandweg 102, D-89075 Ulm (DE). WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret [DE/DE]; Bergstrasse 25, D-89155 Erbach (DE). ARNOLD, Gisela [DE/DE]; Söflingerstrasse 145, D-89077 Ulm (DE).

(74) Anwalt: MERKLE, Gebhard; ter Meer, Müller, Steinmeister & Partner, Mauerkircherstrasse 45, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: TERNARY LITHIUM MIXED OXIDES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: TERNÄRE LITHIUM-MISCHOXIDE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention concerns ternary lithium mixed oxides of general formula (I) $Li_y Me_x Mn_{2-x} O_4$ having a spinel-type crystalline structure, wherein: Me means at least one metal cation selected from the groups IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb and VIII of the periodic system; $0 < x < 1$, preferably $0 < x < 0.5$; and $0 < y \leq 1.2$. These substances can be obtained by reacting the reaction components necessary for obtaining the respective mixed oxides of formula (I) in the form of hydroxides and/or water-soluble metallic salts in the form dissolved in a basic aqueous medium, with the formation of a homogeneous suspension, removing the water and optionally further solvents from the suspension of the hydroxidic reaction products, and subjecting the dried reaction products to heat treatment by heating them to temperatures of between 500 and 900 °C at a heating speed of between 1 and 20 K/min. The respective mixed oxides obtained are in a form which has no phase having a radiographic effect. These mixed oxides are suitable in particular as cathode material in lithium secondary batteries.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ternäre Lithium-Mischoxide der allgemeinen Formel (I) mit einer kristallstruktur vom Spinell-Typ: $Li_y Me_x Mn_{2-x} O_4$ worin bedeuten: Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems, $0 < x < 1$, vorzugsweise $0 < x < 0,5$, $0 < y \leq 1,2$, erhältlich durch Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischoxide der Formel (I) erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und/oder wasserlöslichen Metallsalzen in gelöster Form in einem basischen wäßrigen Medium unter Bildung einer homogenen Suspension, Entfernen von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln von der Suspension der hydroxidischen Reaktionsprodukte und Unterziehen der getrockneten Reaktionsprodukte einer Hochtemperaturbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 20 K/min, wobei sich die jeweiligen Mischoxide in röntgenographisch phasenreiner Form bilden. Diese Mischoxide eignen sich insbesondere als Kathodenmaterial in Lithium-Sekundärbatterien.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

TERNÄRE LITHIUM-MISCHOXIDE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ternäre Lithium-Mischoxide, insbesondere dotierte Lithium-Mangan-Oxide mit einer Kristallstruktur vom Spinell-Typ, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in Lithium-Sekundärbatterien.

Aufgrund ihrer hohen erzielbaren Energiedichte und ihres geringen Gewichts besteht ein wachsender Bedarf an wiederaufladbaren Lithiumbatterien für eine Vielzahl von Anwendungen, sowohl als elektrische Speicher für tragbare elektronische Geräte, wie z.B. Videokameras, Laptop-Computer als auch zukünftig als Traktionsbatterien.

Der Einsatz von elementarem Lithium als Anodenmaterial führt bekanntermaßen aufgrund der Dendritenbildung beim Auflösen und Wiederabscheiden des Lithiums zu einer unzureichenden Zyklenstabilität der Batterie und zu einem erheblichen Sicherheitsrisiko.

Der Versuch, diese Probleme zu lösen, führte zur Entwicklung der sogenannten "Lithium-Ion"- oder "rocking-chair"-Batterie. Deren Funktionsprinzip beruht auf der Verwendung von Elektrodenmaterialien, welche Lithium reversibel interkalieren können, sowohl für die Anode als auch für die Kathode. Derzeit werden üblicherweise eine lithiumhaltige Kohlenstoffverbindung als Anode und ein lithiumhaltiges ternäres Oxidsystem als Kathode verwendet.

Um möglichst hohe Energiedichten erreichen zu können, werden vorzugsweise Kathodenmaterialien verwendet, die Lithium bei Potentialen zwischen 3 und 4 V vs. Li/Li^+ interkalieren können. Zu den aussichtsreichsten Materialien, die diesen Anforderungen genügen, gehören ternäre Lithiumverbindungen auf Basis von Cobalt-, Nickel- und Manganoxiden.

Von den Lithium-Manganaten zeigen der Spinell $LiMn_2O_4$ und spinellverwandte Verbindungen (z.B. $Li_4Mn_4O_9$ und $Li_4Mn_5O_{12}$) die besten Eigenschaften als Kathodenmaterialien (Thackeray et al., Mater. Res. Bull. 18, 561 (1983)).

In der Regel werden diese Materialien mittels Festkörperreaktionen durch Zusammenmischen der entsprechenden Oxide und/oder Carbonate und Erhitzen der Mischungen auf höhere Temperaturen hergestellt (US-A-4 980 251; J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 10, 1991, S. 2859-2864; und JP-A-03-283 356). Dabei entstehen in der Regel stöchiometrische Spinelle mit meistens nur unzureichender Zyklenlebensdauer.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik hängen die batterierelevanten Eigenschaften dieser Kathodenmaterialien, insbesondere die der Manganoxide, kritisch von den Herstellungsparametern und speziell von der Reaktionstemperatur ab.

Vorteilhaft ist ein Syntheseverfahren bei möglichst niedrigen Temperaturen, das zu Materialien mit einheitlicher Partikelverteilung führt. Nach US-A-5 135 732 und H. Huang, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) L76 lassen sich die entsprechenden Lithiumverbindungen auf der Basis von Cobalt- bzw. Manganoxid auch durch eine Niedrigtemperatursynthese über Acetatvorläufer herstellen.

Durch partielle Reduktion von Permanganatlösungen gelingt ebenfalls die Synthese von Lithium-Manganoxiden bei niedrigen Temperaturen (Bach u.a., J. Solid State Chem. 88 (1988), 325).

Die reinen ternären Oxide verfügen nur über eine begrenzte Zyklenlebensdauer, und es wird häufig eine kontinuierliche Verschlechterung der Kapazität mit steigender Zyklenzahl beobachtet, was auf Änderungen und Defekte in der Gitterstruktur des Wirtsoxids beim Ein- und Ausbau von Lithiumkationen zurückzuführen ist.

Bei allen bisher bekannten Niedrigtemperatursyntheseverfahren, bei denen Kathodenmaterialien mit Spinell- oder spinellverwandten Strukturen entstehen, ist das Produkt ein reines ternäres Oxid oder ein ternäres Oxid, das Beimischungen von Kohle enthält, die nicht im Gitter eingebaut ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, dotierte ternäre Lithium-Mischoxide zur Verfügung zu stellen, welche sich insbesondere als Kathodenmaterial in wiederaufladbaren Lithium-Sekundärbatterien eignen. Ferner soll ein einfaches Verfahren zur Herstellung dieser Mischoxide bereitgestellt werden, das eine gezielte Steuerung von Art und Grad der Dotierungen erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Mischoxide gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 4 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des in Beispiel 1 erhaltenen Mischoxids;

Fig. 2 das Pulverteilchenverteilungsdiagramm des in Beispiel 1 erhaltenen Mischoxids; und

Fig. 3 die Ladungs- und Entladungskurve des in Beispiel 1 erhaltenen Mischoxids bei der Verwendung als positive Elektrode in einer Lithium-Sekundärbatterie.

Gegenstand der Erfindung sind demnach ternäre Lithium-Mischoxide der allgemeinen Formel (I) mit einer Kristallstruktur vom Spinell-Typ

$$Li_y\ Me_x\ Mn_{2-x}\ O_4 \qquad (I)$$

worin bedeuten:

Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb,

IVb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems,

$0 < x < 1$, vorzugsweise $0 < x < 0,5$,

$0 < y \leq 1,2$.

erhältlich durch Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischoxide der Formel (I) erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und /oder wasserlöslischen Metallsalzen in gelöster Form in einem basischen wäßrigen Medium unter Bildung einer homogenen Suspension, Entfernen von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln von der Suspension der hydroxidischen Reaktionsprodukte und Unterziehen der getrockeneten Reaktionsprodukte einer Hochtemperaturbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 20 K/min, wobei sich die jeweiligen Mischoxide in röntgenographisch phasenreiner Form bilden.

Gemäß der Erfindung hat sich gezeigt, daß Dotierungen mit Fremdkationen im Wirtsgitter der erfindungsgemäßen Verbindungen in vielen Fällen sich günstig auswirkende Effekte im Wirtsgitter zur Folge haben. Durch Dotierungen mit Metallkationen verschiedener Oxidationsstufen gelingt es, nicht stöchiometrische Verbindungen mit gezielten Defekten in der Wirtsgitterstruktur herzustellen. Diese Änderungen bewirken eine Stabilisierung der Wirtsgitterstruktur während der elektrochemischen Zyklisierung, wodurch letztendlich eine erhöhte Lebensdauer bei deren Verwendung als Kathodenmaterial erreicht wird.

Die erfindungsgemäßen Mischoxide unterscheiden sich von den bekannten, gattungsgemäßen Mischoxiden darin, daß sie eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der Dopanden im Wirtsgitter aufweisen, wodurch bei deren Verwendung als Kathodenmaterialien verbesserte Batterieeigenschaften erzielt werden.

Das Metallkation Me in der obigen Formel (I) ist vorzugsweise mindestens ein aus Übergangsmetallen der 4. Periode des Periodensystems gewähltes Kation. Besonders geeignete Metallkationen sind Eisen, Titan und Alumi-

nium sowie ebenfalls Cobalt und Nickel.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Mischoxide, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischoxide der Formel (I) erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und/oder wasserlöslichen Metallsalzen in gelöster Form in einem basischen wäßrigen Medium unter Bildung einer homogenen Suspension, Entfernen von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln von der Suspension der hydroxidischen Reaktionsprodukte und Unterziehen der getrockneten Reaktionsprodukte einer Hochtemperaturbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 20 K/min, wobei sich die jeweiligen Mischoxide in röntgenographisch phasenreiner Form bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist darin vorteilhaft, daß die Umsetzung der Reaktionskomponenten bei niedrigen Temperaturen, geeigneterweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 0-25°C, durchgeführt werden kann. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung bei 2-15°C, weiter vorzugsweise bei 5-10°C.

Gemäß der Erfindung werden die Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und/oder wasserlöslichen Metallsalzen eingesetzt. In einigen Fällen, beispielsweise bei der Aluminium-Dotierung, können stabilisierte Oxidsole verwendet werden.

Die zur primären Hydroxidfällung nötigen Hydroxidionen können in der Regel nur zum Teil direkt als Metallhydroxid eingebracht werden. Die benötigte Menge an basischen Komponenten kann jedoch in einfacher Weise durch Zugabe aliquoter Teil Ammoniak und/oder wassermischbarer Amine zur Reaktionsmischung erfolgen. Als Amine eignen sich primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise Methylamin, Dibutylamin oder Trimethylamin.

Vorteilhafterweise können die Metallkationen Me in komplexstabilisierter Form der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Als stabilisierende Komplexbildner eigenen sich insbesondere solche, die als bidentate, tridentate oder polydentate Liganden an dem jeweiligen Metallkation wirken können, wobei das Donoratom Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff sein kann. Als Komplexbildner geeignete Stickstoffliganden können beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, N,N,N',N'-Tetramethyldiaminoethan und Triethanolamin genannt werden. Weiterhin ist es möglich, die als Dopanden einzuführenden Metallkationen, wie etwa Aluminium und Titan, in Form ihrer 2,4-Pentandionate oder in Form ihrer Alkoxylate einzubringen. Daneben können die Metallkationen, beispielsweise Aluminium, Titan oder Zirkonium, auch in Form ihrer Alkylverbindungen, oder beispielsweise im Falle von Titan oder Zirkonium, in Form ihrer Cyclopentadienylverbindungen, eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich Wasser oder Wasser/Alkohol-Mischungen. Beim Einsatz von Metallalkylen oder Komplexen mit π-gebundenen Liganden, beispielsweise Cyclopentadienyl-Liganden, sind Lösungsmittel entsprechend dem spezifischen Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung bei diesen Reaktionskomponenten zu wählen. Beispielsweise eignen sich hierfür Mischungen von niederen Kohlenwasserstoffen mit wassermischbaren Alkoholen, insbesondere wenn die Copräzipitation langsam erfolgt und die Umsetzung unter Rühren mit hohen Drehzahlen durchgeführt werden kann. In dieser Weise sind auch Fällungen unter Verwendung von zwei miteinander nicht oder nur zum Teil mischbaren Lösungsmitteln durchführbar.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Ausfällung der Festkörperfraktionen simultan und vorzugsweise mit langsamer Geschwindigkeit, so daß eine stabile, das heißt nicht sedimentierende Suspension erhalten wird. Dies ermöglicht letztendlich die Erzielung von Mischoxiden mit äußerst homogener Verteilung der als Dopanden eingeführten Metallkationen. Der Grund für diese homogene Verteilung der Dopanden ist mögli-

cherweise darauf zurückzuführen, daß die bei der Umsetzung gelösten Metallkationen in dem als Zwischenprodukt erhaltenen, "nassen" hydroxidischen Reaktionsprodukt sehr homogen verteilt sind. Diese homogene Verteilung ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung solcher Mischoxide mittels Festkörperreaktionen.

Die so erhaltenen Suspensionen bestehen aus feinsten Teilchen der gebildeten, hydroxidischen Reaktionsprodukte mit sehr enger Teilchengrößenverteilung. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt üblicherweise 10 µm oder weniger. Die Suspensionen zeigen über lange Zeiträume, etwa 5 bis 30 Stunden, keine Sedimentationsneigung. Sie können problemlos bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Zur Vorbereitung der Umwandlung der Reaktionsprodukte in die Mischoxidstufe müssen Wasser und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel von der Suspension entfernt werden. Vorzugsweise wird hierzu die Suspension einer Sprühtrocknung unterworfen, welche geeigneterweise bei Temperaturen zwischen 120 und 200°C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, wenn auch langwieriger, die Suspension einer Gefriertrocknung zu unterziehen. Die Gefriertrocknung erfolgt geeigneterweise von mit flüssigem Stickstoff kugelförmig verfestigten Tropfen der Suspension.

Das getrocknete Reaktionsprodukt liegt in der Regel als lockeres Pulver vor. Wenn dieses Pulver hygroskopisch ist, empfiehlt sich dessen Handhabung unter einem trockenen Schutzgas.

Das so gewonnene, pulverförmige Reaktionsprodukt kann anschließend in einem geeigneten Ofen, beispielsweise einem Muffelofen, einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen werden, wobei ein Erhitzen auf 500 bis 900°C, vorzugsweise 600 bis 800°C, erfolgt.

Die so erhaltenen Mischoxide besitzen eine hohe Phasenreinheit und zeichnen sich durch gute elektrochemische Eigenschaften für den Einsatz als Kathodenmaterial aus. Gegenstand der Erfindung ist daher ebenso die

Verwendung der erfindungsgemäßen Mischoxide als Kathodenmaterial in Lithium-Sekundärbatterien, beispielsweise in sogenannten "rocking-chair"-Batterien.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Mischoxide in großen Mengen herzustellen. Da die Reaktionskomponenten in homogener, gelöster Form zur Umsetzung gebracht werden, treten gerade bei der Herstellung größerer Mengen die bei den Festkörperreaktionen bekannten Schwierigkeiten nicht auf. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten in homogener Phase erlaubt es insbesondere, kleinste Dopandenmengen sehr gleichmäßig in der Festkörpermatrix zu verteilen, was bei den bekannten Festkörperreaktionen nicht oder nicht in diesem Ausmaß möglich ist.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines Mischoxids der Formel $LiFe_{0,1}Mn_{1,9}O_4$

Eine homogene Mischung aus 6,13 g (0,25 Mol) Lithiumhydroxid, 75 ml einer 25 vol.-%-igen wäßrigen Ammoniaklösung und 500 ml demin. Wasser wurde 15 Minuten mit Stickstoff anaerobisiert und dabei auf 5°C gekühlt. Zu dieser klaren Lösung wird unter magnetischem Rühren bei dieser Temperatur eine zuvor anaerobisierte wäßrige Lösung von 184,42 (0,72 Mol) Mangandinitrat-Tetrahydrat, gelöst in 150 ml Wasser, über einen Zeitraum von 5 Stunden zugegeben. Man erhält unter strengem Sauerstoffausschluß eine reinweiße Suspension (Mutter-Suspension).

Zu 250 ml der Mutter-Suspension gibt man über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Rühren bei 5°C eine frisch bereitete, anaerobisierte, klare Lösung von 8,16 g (0,02 Mol) Eisentrinitrat-Nonahydrat in 20 ml Wasser zu. Die sich bildende kakaobraun gefärbte Suspension wird bis zur Weiterverarbeitung bei 5°C unter Luftausschluß aufbewahrt. Die so bereitete

Suspension zeigt über Stunden keine Neigung zur Sedimentation.

Zur Weiterverarbeitung zu einem Festkörper wird die Suspension unter Rühren auf 20 bis 40°C erwärmt und danach durch Sprühtrocknung (Pumpenleistung: 2 ml/min., Düse: 0,7 mm, Transportgasfluß: 300 l/h, Eingangstemperatur: 156°C) von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Die Sprühtrocknung selbst erfolgt unter Luftzutritt. Das getrocknete schwarze Produkt ist hygroskopisch und muß bis zur Weiterverarbeitung vor Feuchtigkeitszutritt geschützt werden.

Zur Umwandlung in die Oxidphase wurde das Produkt bei Überströmen von getrockneter Luft beginnend bei Raumtemperatur auf 700°C erhitzt. Die Aufheizrate betrugt 3 K/min.. Die Endtemperatur wurde ohne zusätzliche Luftzufuhr für 12 Stunden beibehalten.

Das Röntgen-Pulver-Difraktogramm des hierbei erhaltenen Mischoxids ist in Figur 1 gezeigt.

Figur 2 zeigt das Ergebnis einer Teilchengrößenverteilungsanalyse dieses Mischoxids. Wie ersichtlich, liegt die durchschnittliche Teilchengröße (d_{50}-Wert) bei etwa 10 µm.

Figur 3 zeigt die Ladungs- und Entladungskurve dieses Mischoxids zwischen 4,6 und 3,5 V bei Verwendung als positive Elektrode in einer Lithium-Sekundärbatterie. Als negative Elektrode diente hierbei Lithiummetall.

Beispiel 2

Herstellung eines Mischoxids der Formel $LiTi_{0,1}Mn_{1,9}O_4$

Zu 250 ml der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Mutter-Suspension tropft man, wie im Beispiel 1 beschrieben, 4,56 g (0,02 Mol) Tetraethoxytitan, gelöst in 10 ml anaerobisiertem absolutem Ethanol. Eine hellgelbe Suspension bil-

det sich erst allmählich infolge der langsamen Hydrolyse des Titanalkoholates. Die sedimentationsstabile Suspension wird durch Sprühtrocknen (Pumpenleistung: 3 ml/min., Düse: 0,7 mm, Transportgasfluß 350 l/h, Eingangstemperatur 160°C) von anhaftender Flüssigkeit befreit. Das Produkt ist hellbraun gefärbt.

Die Umwandlung in die Oxidphase erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3

Herstellung eines Mischoxids der Formel $LiNi_{0,1}Mn_{1,9}O_4$

Zu 250 ml der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Mutter-Suspension tropft man, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei 0°C eine Lösung aus 5,86 g (0,02 Mol) Nickeldinitrat-Hexahydrat und 10 ml anaerobisiertem Wasser. Die hellolivgrüne Suspension wird zum Sprühtrocknen auf 45°C erwärmt und während des Sprühens gerührt (Pumpenleistung: 1 ml/min., Düse: 0,7 mm, Transportgasfluß: 300 l/h, Eingangstemperatur: 157°C, Rühren: 600 U/min). Nach dem Sprühtrocknen wurde ein ockerfarbener, schwach hygroskopischer Festkörper erhalten.

Die Umwandlung in die Oxidphase erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

Patentansprüche

1. Ternäre Lithium-Mischoxide der allgemeinen Formel (I) mit einer Kristallstruktur vom Spinell-Typ

$$Li_y\ Me_x\ Mn_{2-x}\ O_4 \qquad (I)$$

worin bedeuten:

Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems,

$0 < x < 1$, vorzugsweise $0 < x < 0,5$,

$0 < y \leq 1,2$,

erhältlich durch Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischoxide der Formel (I) erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und /oder wasserlöslischen Metallsalzen in gelöster Form in einem basischen wäßrigen Medium unter Bildung einer homogenen Suspension, Entfernen von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln von der Suspension der hydroxidischen Reaktionsprodukte und Unterziehen der getrockeneten Reaktionsprodukte einer Hochtemperaturbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 20 K/min, wobei sich die jeweiligen Mischoxide in röntgenographisch phasenreiner Form bilden.

2. Ternäre Lithium-Mischoxide nach Anspruch 1, wobei Me mindestens ein aus Übergangsmetallen der vierten Periode des Periodensystems gewähltes Kation ist.

3. Ternäre Lithium-Mischoxide nach Anspruch 1 oder 2, wobei Me ein aus Eisen, Titan, Aluminium, Cobalt und Nickel gewähltes Kation ist.

4. Verfahren zur Herstellung ternärer Lithium-Mischoxide nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischoxide der Formel (I) erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von Hydroxiden und /oder wasserlöslischen Metall-

salzen in gelöster Form in einem basischen wäßrigen Medium unter Bildung einer homogenen Suspension, Entfernen von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln von der Suspension der hydroxidischen Reaktionsprodukte und Unterziehen der getrockeneten Reaktionsprodukte einer Hochtemperaturbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 500 und 900 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 20 K/min, wobei sich die jeweiligen Mischoxide in röntgenographisch phasenreiner Form bilden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 0-25 °C, vorzugsweise 2-15 °C, weiter vorzugsweise 5-10 °C, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei als Lösungsmittel für die Umsetzung Wasser oder Wasser/Alkohol- Mischungen oder Gemische von niederen Kohlenwasserstoffen mit wassermischbaren Alkoholen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Einstellung des basischen Mediums durch Zugabe von Ammoniak und/oder wassermischbaren Aminen erfolgt.

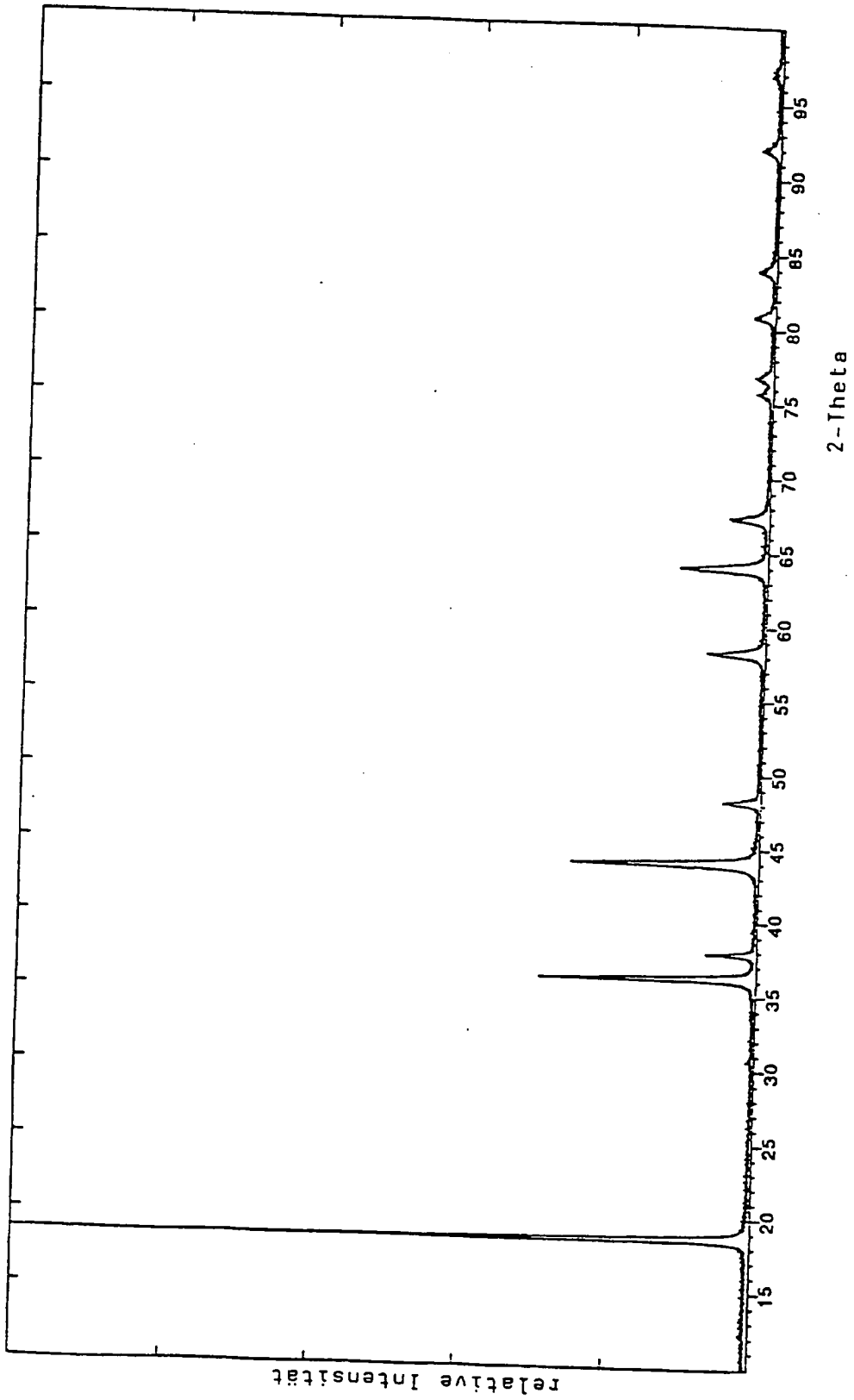
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die Metallkationen Me in komplexstabilisierter Form zur Umsetzung gebracht werden.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die Entfernung von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln durch Sprühtrocknung der Suspension erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Sprühtrocknung bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C durchgeführt wird.

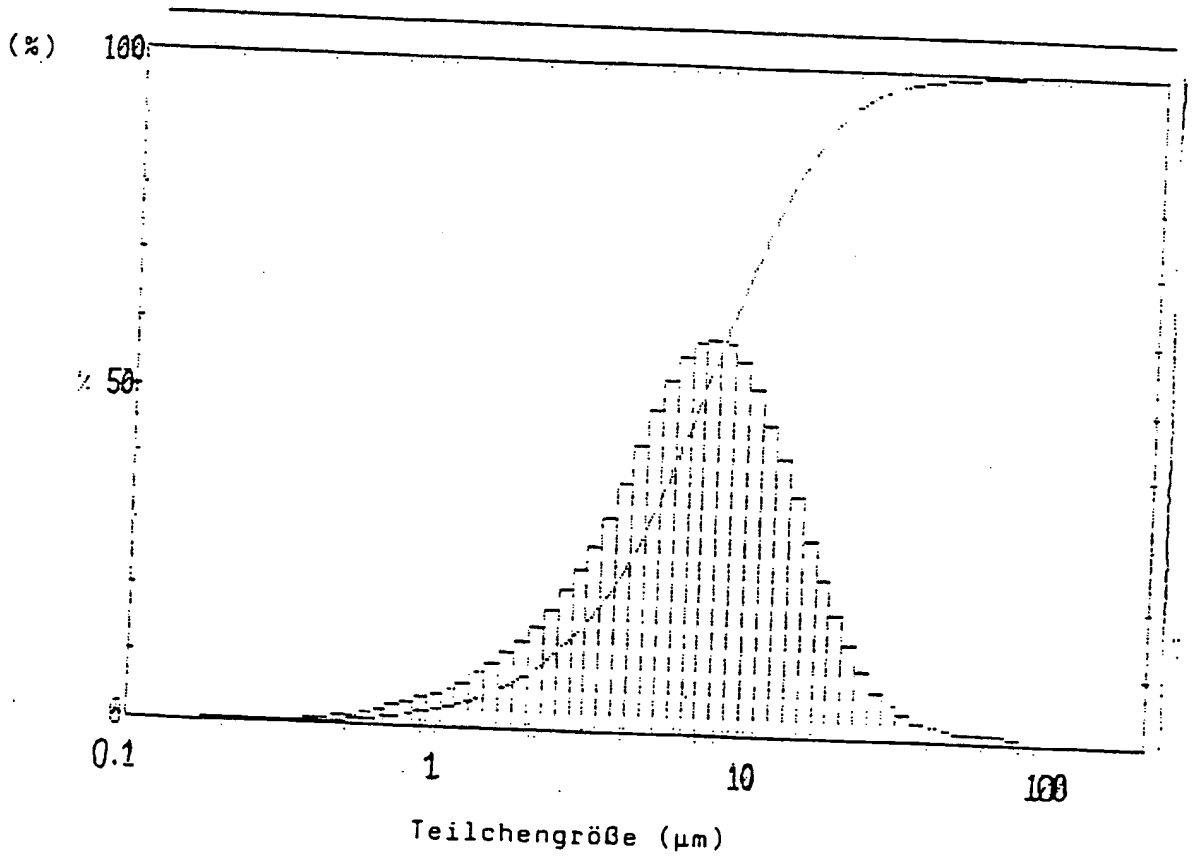
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die Entfernung von Wasser und gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln durch Gefriertrocknung der Suspension erfolgt.

12. Verwendung der Lithium-Mischoxide nach den Ansprüchen 1 bis 3 oder der gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 11 erhaltenen Lithium-Mischoxide als Kathodenmaterial in Lithium-Sekundärbatterien.

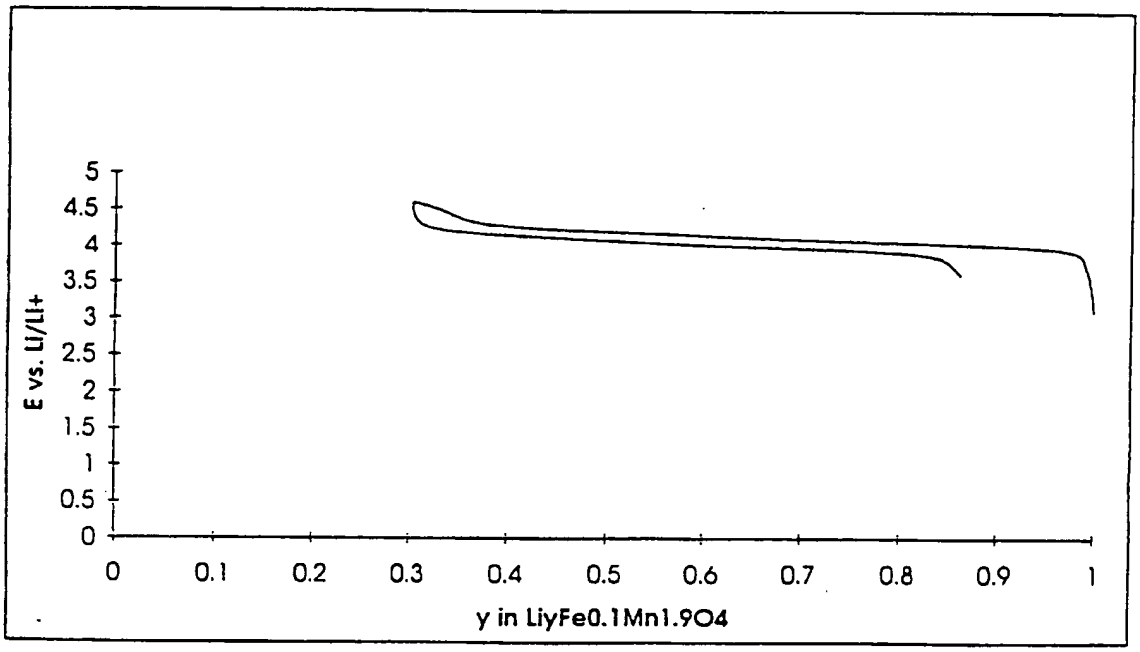

relative Intensität
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
2-Theta

FIGUR 1

FIGUR 2



FIGUR 3


E vs. Li/Li+
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
y in LiyFe0.1Mn1.9O4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat . Application No
PCT/EP 95/03842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01G45/00 C01G51/00 C01G53/00 C01G49/00 H01M4/48 C01B13/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01G H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,94 25398 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 10 November 1994 see page 16 - page 18 ---	1-4,6, 9-12
A	US,A,4 567 031 (BRIAN RILEY) 28 January 1986 see the whole document ---	1-3,6,9, 11,12
A	US,A,5 135 732 (PHILIPPE BARBOUX) 4 August 1992 cited in the application see the whole document ---	1-12
A	EP,A,0 556 555 (MATSUSHITA ELECTRIC) 25 August 1993 see example 1 --- -/--	1-4,12

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 1996	16.02.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	LIBBERECHT, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati . Application No
PCT/EP 95/03842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 468 942 (HER MAJESTY THE QUEEN IN RIGHT OF THE PROVINCE OF BRITISH COLUMBIA) 29 January 1992 see claims 1,2 ---	1
A	EP,A,0 338 799 (ALCAN INTERNATIONAL LIM) 25 October 1989 -----	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati. Application No
PCT/EP 95/03842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9425398	10-11-94	FR-A-	2704216	28-10-94
US-A-4567031	28-01-86	NONE		
US-A-5135732	04-08-92	EP-A-	0581785	09-02-94
		JP-T-	6506657	28-07-94
		WO-A-	9218425	29-10-92
		US-A-	5211933	18-05-93
EP-A-556555	25-08-93	JP-A-	5299092	12-11-93
		US-A-	5370948	06-12-94
EP-A-468942	29-01-92	US-A-	5264201	23-11-93
		JP-A-	6342657	13-12-94
EP-A-338799	25-10-89	AU-B-	3326889	26-10-89
		JP-A-	1313356	18-12-89
		US-A-	5091348	25-02-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. ...es Aktenzeichen
PCT/EP 95/03842

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01G45/00 C01G51/00 C01G53/00 C01G49/00 H01M4/48
C01B13/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01G H01M C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO,A,94 25398 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 10.November 1994 siehe Seite 16 - Seite 18 ---	1-4,6, 9-12
A	US,A,4 567 031 (BRIAN RILEY) 28.Januar 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-3,6,9, 11,12
A	US,A,5 135 732 (PHILIPPE BARBOUX) 4.August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP,A,0 556 555 (MATSUSHITA ELECTRIC) 25.August 1993 siehe Beispiel 1 --- -/--	1-4,12

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19.Januar 1996	16.02.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter LIBBERECHT, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat... es Aktenzeichen
PCT/EP 95/03842

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 468 942 (HER MAJESTY THE QUEEN IN RIGHT OF THE PROVINCE OF BRITISH COLUMBIA) 29.Januar 1992 siehe Ansprüche 1,2 ---	1
A	EP,A,0 338 799 (ALCAN INTERNATIONAL LIM) 25.Oktober 1989 -----	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati. .es Aktenzeichen
PCT/EP 95/03842

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9425398	10-11-94	FR-A-	2704216	28-10-94
US-A-4567031	28-01-86	KEINE		
US-A-5135732	04-08-92	EP-A-	0581785	09-02-94
		JP-T-	6506657	28-07-94
		WO-A-	9218425	29-10-92
		US-A-	5211933	18-05-93
EP-A-556555	25-08-93	JP-A-	5299092	12-11-93
		US-A-	5370948	06-12-94
EP-A-468942	29-01-92	US-A-	5264201	23-11-93
		JP-A-	6342657	13-12-94
EP-A-338799	25-10-89	AU-B-	3326889	26-10-89
		JP-A-	1313356	18-12-89
		US-A-	5091348	25-02-92

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.